

特 許 公 報

特 許 出 願 公 告

昭 43-19286

公 告 昭 43. 8.21

(全10頁)

ω-オキシ酸とそのエステル化誘導体の製造方法

特 願 昭 41-68687
 出 願 日 昭 41. 10. 20
 優先権主張 1965. 10. 20 (イギリス国) 44364/65
 1965. 11. 22 (イギリス国) 49538/65
 1966. 3. 4 (イギリス国) 9507/66
 1966. 4. 22 (イギリス国) 17659/66
 発 明 者 スタンリー・ピースリー
 イギリス国ダービーシャー・ダービー・ダーリーアビー・フォリー・ハウス・ロード7
 同 ビクター・フランシス・ジョージ・クック
 イギリス国ダービーシャー・ダー☆

☆

出 願 人

ビー・ダツフィールド・デボンシャー・ドライブ6

コートーズ・リミテッド
イギリス国ロンドン・ダブリュ1
ハノーバースクエア18

代 表 者

ジェームズ・メルバーン・オーブリー.

代 理 人

弁理士 浅村成久 外4名

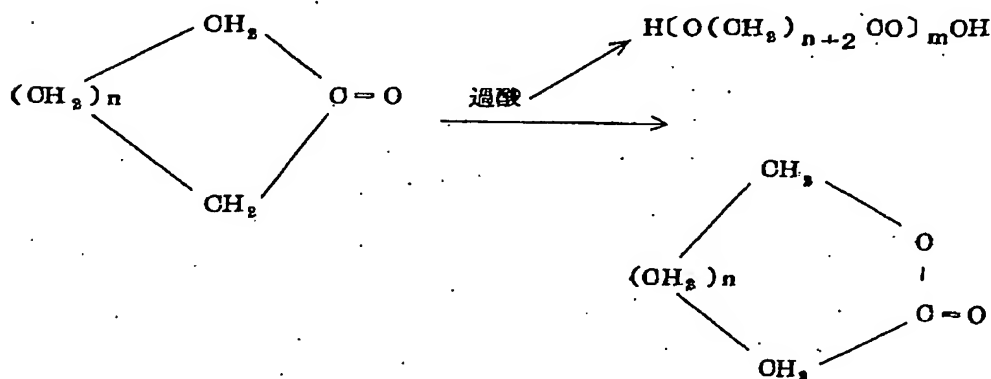
図面の簡単な説明

図は本発明の方法を実施するための装置の一例を示す。

発明の詳細な説明

本発明は脂環式ケトンを酸化してω-オキシ酸およびラクトンやポリエステルを含むそのエステル化誘導体とするベイヤー・ビリガー酸化の改良に関する。

非置換脂環式ケトンの場合には、このベイヤー・ビリガー反応は次の式で要約される。



上式のmおよびnは指数であり、この反応においてnは少なくとも1から14の間の値であることが判明している。縮型生成物 $H\{O[(CH_2)_n+2OO]\}_mOH$ はmが1の時は単純なオキシ酸、mが1よりも大である時はポリエステルを意味する。

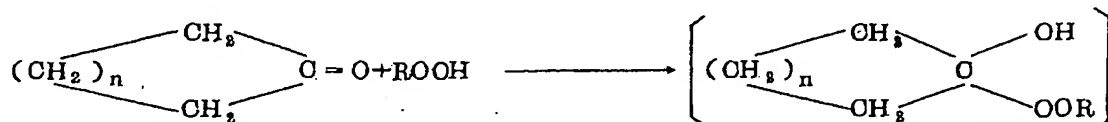
以前に用いられた過酸には、例えば過酢酸、過安息香酸、モノ過フタル酸および過マレイン酸等の有機過酸や一過硫酸および二過硫酸等の無機酸が含まれる。

消費された反応混合物が主生成物の他に、最も、良好な条件の下でも、ω-オキシ酸1モルに対し

て1モルより大なる比率で過酸の酸残渣を含むのはやむをえない。しかも一般に、酸残渣から過酸を作るには他の原料から作るほど安価には行われない。例えば、アセトアルデヒドを酸化して過酸にする酸化工程は、酢酸から出発するほどの工程よりも安価である。したがって、古典的なベイヤー・ビリガー反応を商業的に適用する場合には、工程中で経済的に循環しえない副産物の厄介な蓄積に悩んだものであった。

クリーガーによると、一般的に容認される反応の機構は、1957年にウィリーによつて出版さ

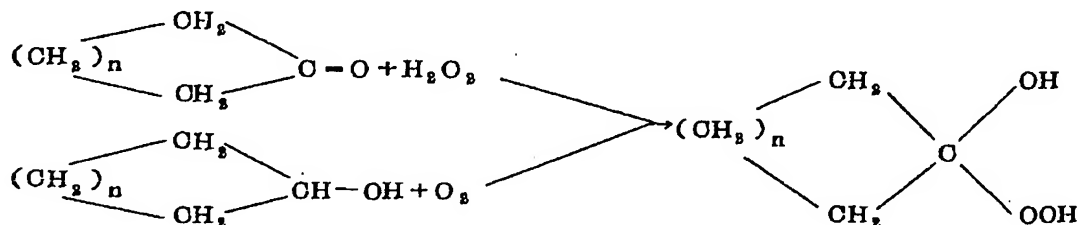
れた「オーガニック・リアクションズ」第9巻 8問生成物は次の式に示される1-ヒドロキシペル
75頁に記載されている。反応における必須の中8 エステルである。



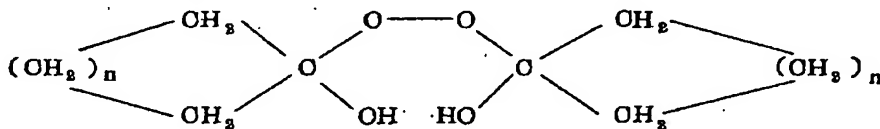
上式で ROOH は過酸である。

* または相当するアルコールと分子酸素を反応させることによつて作りうる。

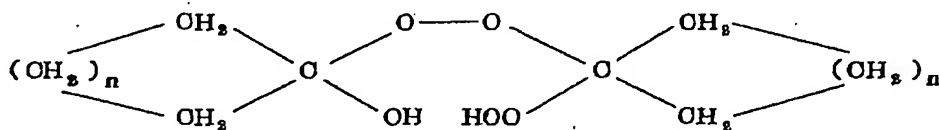
このベルエステル¹の親である1-ヒドロキシペルオキシドは、次の式によりケトンと過酸化水素*



実際にはこの工程の生成物は 1-ヒドロキシヒ
ドロペルオキシドと、次のようなその縮合誘導体



および



シクロヘキサノールの酸化により誘される混合物
はブラウン他によつて J. A. O. S. 第 77 巻
1756~9 頁に記載された。

こうして作られた過酸化混合物は熱の影響下に、および酸触媒の存在（任意）下に、ペイヤー・ビリガー反応の誘導ペルエステル中間生成物と同様にして転位し、 ω -オキシ酸およびその誘導体を生成することが出来る。

今までの所、収率は過酸化合物に対して20から40%の範囲でしかなかったが、少なくとも、この方法では厄介な副産物は作られなかった。

すなわちこの場合には、還元された過酸化物の残渣はそれ自身ケトンであり、過酸化水素との反応またはアルコールへの還元により、そして分子酸素との反応によつて過酸化物に転化することにより、工程中で、循環しうるものである。触媒としてはヘテロ多塩基酸やその塩が適当であるとさ

れ、転位のための溶媒としては過酸化物のケトン
前駆物質の水溶剤が用いられて来た。

わけわの発明によると、ペイヤー・トリガー反応によつて、過酸化物に対してしばしば70モル%以上の優秀な収率でω-オキシ酸およびその誘導体を作ることが出来、しかも厄介な副産物を生成することがない。

本発明によれば、 ω -オキシ酸とそのエステル化誘導体の製造方法は、過酸化物の実質的に無水の溶液と遊離ヘテロ多塩基酸触媒を過剰の脂環式ケトン中で少なくとも80℃に加熱することにより成る。

この方法は一般に、脂環式ケトンの酸化および特にシクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンおよびシクロヘプタノンを酸化しておのおの4-ヒドロキシ酸、5-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカブロン酸、7-ヒドロキシエナ

ント酸、および（あるいは）反応混合物中に存在するアルコールから得られる各酸のエステル化誘導体、ラクトンおよびポリエステルを作る反応に適用しうる。

ヘテロ多塩基酸は、酸無水物 WO_3 、 MoO_3 および V_2O_5 の一種と酸の結合によつて形成された錯陰イオンを有する（酸の陰イオンの中心原子を提供する）。ポリアシッド中で中心原子として作用する能力は、酸形成元素によるだけでなく、遷移元素金属にも与えられている。例えば、この能力を有する元素には、Cu, Be, Zn, B, Ac, O, Si, Ge, Sh, Ti, Zr, Oe, Th, N, P, As, Sb, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, V, S, Se, Te, Mn, I, Fe, Os, Ni, Rh, Os, Ir, Ptが含まれ、したがって周期律表の第1族から第8族の元素が示される。

錯化無水物に対する中心原子の比率が変化する種々のヘテロ多塩基酸が形成されうるが、タングステンを含む数種の陰イオン式を次の第I表に示す。

第 I 表

原子の数 X:W	主中心原子 (X^{n+})	典型的な式
1:12	$P^{5+}, As^{5+},$ $Si^{4+}, Ge^{4+},$ Ti^{4+}, Zr^{4+}	$[X^{n+}W_{12}O_{40}]^{-8+n}$
1:11	$P^{5+}, As^{5+},$ Ge^{4+}, Fe^{3+}	$[X^{n+}W_{11}O_{36}]^{-13+n}$
1:6	Te^{6+}, I^{7+}	$[X^{n+}W_6O_{18}]^{-13+n}$
2:12	$Co^{3+}, Ac^{3+},$ $Cr^{3+}, Fe^{3+},$ Rh^{3+}	$[X^{n+}W_{12}O_{42}]^{-13+n}$

錯化陰イオンの特性原子に対する中心原子の数比が1:12である酸は容易に結晶し、また容易に純粋な状態で得られるので、われわれはこのような酸が望ましいと考える。この比率が異なる酸は純粋な状態で製造することが困難であり、多くの場合に錯ヘテロ多塩基酸を不活性化する単一の酸または無水物によつてしばしば汚染されている。

我々は12-タングストヘテロ酸特に12-タングスト錯酸を用いて一貫して良好な結果を得た。

過酸化物は(I)過酸化水素、望ましくは濃厚水溶液（50%W/Wより大）と、(II)「ケトン過酸化

物」すなわち1-ヒドロキシシクロアルキルヒドロペルオキシドおよびビスーおよびトリスー（1-ヒドロキシシクロアルキル）ペルオキシド、例えば1-ヒドロキシシクロヘキシルヒドロペルオキシドおよびその重合体（この平衡混合物は「過酸化シクロヘキサノン」として知られている）の二種類より選ばれる。

これらのケトン過酸化物のケトンと反応後の残渣は公知の方法で過酸化物に変えられるから、副産物の蓄積を防ぐことが出来る。

望ましい過酸化物は酸化されるべきケトンの過酸化物であり、この場合には残渣は同じケトンであり、工程中においてケトンとして循環せしめることによつてつくられる。例えば、過酸化シクロヘキサノンはシクロヘキサノンと過酸化水素の反応生成物としうるし、またシクロヘキサノンを酸化して6-ヒドロキシカプロン酸およびそのエステル化誘導体とする酸化反応において、シクロヘキサノールの分子酸素による液状酸化を用いる（この場合の過酸化物の残渣はシクロヘキサノンである）。

我々は、水が反応に影響を与えること、そしてこれは過酸化物を ω -オキシ酸に転化する場合のみであるが、反応を厳密に無水状態で行うのが最良であることを発見した。その場合には反応中に生成した水をも除去しなければならない。しかしながら、反応中に反応混合物を脱水すると副反応においてケトンの自己縮合を促し水が生成されることがしばしば観察された。この副反応を抑えるには、単に乾燥状態を避けて反応混合物の平衡比率まで反応水を蓄積させればよい。平衡比率は分解する過酸化物1モルにつき水1モルに等しいが、この比率なら、 ω -オキシ酸の収率に著しい影響を与えることはない。この工程を実施する場合に、反応混合物を連続的に連結した反応器（混合物はその最後から消費された形で出て来る）を通すことによつて、水の比率を平衡比よりも著しく増加させることなく連続的に進行させることが出来る。次いで、消費混合物を処理して生成物、過剰のケトンおよび（そのケトンと異なる場合には）過酸化物の残渣を回収しうる。水はこの段階で除去される。あるいは管を通してプラグの流れに動かして反応を行い、管から流出する消費混合物を前と同様に処理することも出来る。

また、完全な反応混合物が形成される前に行われる反応物質の弱い結合に注意することによつて、ケトン重合体の発生を減じることが出来る。例え

ば、遊離酸触媒の非希釈ケトン溶液を加熱するとケトンの自己縮合が促されることが発見された。これを克服するためには、反応物質の一部に遊離酸の実質的に安定した溶液を形成し、脂環式ケトンまたはその相当物質 (balance) を少なくとも 80℃、望ましくは 100℃ に保ち、これに上記溶液を加え、必要ならば過酸化物質またはその相当物質を加えるのが望ましいと考えられる。

安定溶液を作る場合に、過酸化物質が酸の溶剤であるならば、溶液の温度は酸が過酸化物質分解の触媒として作用する温度より低くならなければならない。溶液の温度は 30℃ を超えないことが望ましいと考えられる。温度に関する同じ制限が認められるならば、過酸化物質/酸溶液をケトンの一部で希釈し、この実質的に安定な第三次溶液を少なくとも 80℃ に加熱したケトンの相当物質に加えることが出来る。あるいはまた、酸を脂環式ケトンの一部に溶解しうる。この場合には溶液は 70℃ までの温度では実質的に安定であり、過酸化物質を溶液と同時に加熱ケトンの相当物質に加える。

工程中に生成された水やアルコールのごとき他のヒドロキシル化合物の主反応への干渉 (後者は前者の場合程強力でない) は、過剰のケトンによつて抑えうるが、過酸化物質の各当量に対して少なくとも 10 モルのケトンを用いることが望ましい。この過剰のケトンは、望ましい過酸化物質すなわちケトン過酸化物質が用いられる場合には、特に望ましい。これらの過酸化物質を作る望ましい方法は分子酸素による脂環式アルコールの液相酸化である。この反応の終点状態は、過酸化物質の生成速度と分解速度において準安定平衡が得られた時に起る。例えば、シクロヘキサノールの酸化におけるこの平衡はアルコールが約 22% の過酸化シクロヘキサノンを含む時に得られる。過酸化物質の分解生成物の蓄積を避けるために、環式アルコール中において過酸化物質含量が多くとも 18%、望ましくはわずかに 15% に達したら、反応を止めることが望ましいと考えられる。従つて過酸化物質はアルコール溶液の形で用いられ、アルコール自身が反応に干渉するが、ケトンを中心に過剰に存在させることによつてアルコールを希釈し、その影響を小さくする。

反応混合物中にアルコールが用いられる場合には、常に、ある割合の ω-オキシ酸がそのアルコールエステルの形で回収される。

前述した J. A. C. S. の記事においてブラウンが述べている方法によつて、分子酸素を用い

てのシクロヘキサノールの液相酸化により過酸化シクロヘキサノンを作つた。この記事中に示唆されるように、収率を良くするために時々反応混合物に炭酸カルシウムを加えた。このようにして作つたカルシウムイオン含有過酸化物質は、本発明の方法のケトンの酸化においては、金属イオンを含まない過酸化水素よりも効果的ではない。反応時間を長びかせることと ω-オキシ酸およびその誘導体の収率の低下は、過剰の水が存在する場合の反応や触媒の割合を減少させた場合の反応において起きたと同様であつた。水の干渉および金属イオンの干渉は同様に触媒の不活性化 (後者の場合には塩の形成によつて) であると考えられる。触媒を遊離酸触媒と明記するのはこの理由のためである。

反応は反応混合物中に存在する三種類の化合物すなわち過酸化物質、ケトンおよび酸触媒のすべてを含む。ケトン過酸化物質は他の条件の下では ω-オキシ酸への単一転化が可能であるが、過酸化物質がケトン過酸化物質であつてもあてはまる。上の叙述を裏付けるためにわれわれは次の事実を挙げる。

- I 収率が增加し反応がより迅速であれば、ケトンの過酸化物質に対する比が増加する。
- II ケトン過酸化物質を異種のケトンの酸化に用いると、消費反応混合物中で後者の酸化生成物が主となる。例えば、過酸化シクロヘキサノンとシクロペンタノンを含む反応では、主として 5-ヒドロキシ吉草酸が作られる。
- III 反応速度はケトンによつて異なる。例えば、シクロヘキサノンはシクロペンタノンよりも迅速に酸化される。この種の相違は過酸を用いる古典的なペイヤール・ピリガー酸化反応 (この場合には過酸がケトンと反応することが知られている) に記されている。

これらの観察を考慮に入れると、反応の機構は、ヘテロ多塩基酸と過酸化物質が過酸化物質中間体を作り、これがケトンに酸化すると考えるのが最も妥当である。

以下の実施例中に例示されるように、反応は少なくとも 80℃、望ましくは 100℃ から 130℃ の温度で行われることが望ましい。以下の実施例中で部や % は特に断らない限り重量による。

実施例 1

12-タングスト磷酸 (0.15 g) の乾燥シクロヘキサノン (50 g、0.15 モル) 溶液を 100℃ に加熱し、シクロヘキサノールに溶解した過酸化シクロヘキサノン (50 g、過酸化物質

65.5ミリモル含有)を滴下して加えた。この間溶液を100℃に保つて攪拌をしながら行つた。沃素還元滴定によつて測定して95%より多量の過酸化物が分解するまで加熱を続けた。80分経つと溶液は深赤色を呈した。

シクロヘキサノールとシクロヘキサノンについて、ガスクロマトグラフィーによつて生成物を分析した。反応中にシクロヘキサノンは全く生成していないことが判明した。まず6-アセトキシシカブロン酸メチルおよびアジピン酸ジメチルにそれぞれ

それぞれ転化してから別々のガスクロマトグラフィー分析によつて6-ヒドロキシシカブロン酸とアジピン酸を測定した。この分析によると6-ヒドロキシシカブロン酸53.0ミリモル(過酸化シクロヘキサノンに対して81%転化)およびアジピン酸6ミリモルが存在することが示された。

同様の条件で、シクロヘキサノン溶剤に種々の量の水を加えて反応を繰返した。そのうち一回はシクロヘキサノンの代りに水を用いた。これらの実験の結果を次の第Ⅱ表に示す。

第Ⅱ表

シクロムキサノン (g)	水 (g)	95%過酸化水素分解 のための 時間	6ヒドロキシシカブロン酸 誘導体		アジピン酸 (ミリモル)	形成シクロ ヘキサノン (ミリモル)	溶液の色
			(ミリモル)	(転化%)			
5.0	なし	1.3	5.3	8.1	6	なし	深赤
5.0	1.0	3.0	3.8	5.8	4	5	青白い赤
5.0	5.0	5.0	2.4	3.7	6	2.6	青白い黄
5.0	10.0	6.5	2.6	4.0	7	4.4	" "
5.0	25.0	7.5	1.5	2.3	7	5.3	" "
なし	50.0	5.0	なし	—	なし	8.9	無色

実施例 2

過酸化シクロヘキサノンに対するシクロヘキサノンの比率を変えて実施例1の手順を繰返した。各場合共に12-タングスト磷酸の重量は0.15g☆

☆であつた。これらの実験のいずれにおいてもシクロヘキサノンは形成されなかつた。その他のおのの結果は下の第Ⅲ表に記録される。

第Ⅲ表

シクロヘキサノン (g)	シクロヘキサノールヒドロペル オキシド (ミリモル)	95%過酸化物 分解の時間 (分)	6ヒドロキシシカブロン酸 誘導体	
			(ミリモル)	(転化%)
2.5	46.5	60	1.8	3.9
5.0	47.5	75	3.6	7.6
10.0	46.5	80	4.2	9.0
15.0	49.0	60	4.7	9.6

ケトン中に溶解した過酸化物の単純な分解によつてオキシ酸が形成されたのではなく、ケトン(シクロヘキサノン)が過酸化物によつて、酸化されてω-オキシ酸を形成したのであることを示

すために、次の実験を行つた。

12-タングスト磷酸(0.15g)をシクロペンタノン(50g、0.595モル)中に溶解し、この溶液を100℃に加熱した。過酸化シクロヘ

キサノン溶液 (50 g、過酸化物質 49.0 ミリモル含有) を加え、過酸化物質 95% が分解するまで加熱を続けた。この間 70 分を要した。生成物はヒドロキシ吉草酸誘導体 27 ミリモル (過酸化シクロヘキサノンに対して 55% の転化) と 6-ヒドロキシカブロン酸 10 ミリモル (20% の転化) を含んでいた。アジピン酸は得られなかった。

主生成物はケトンすなわちシクロペンタノンの酸化によつてのみ得られることが理解されよう。

実施例 3

図に略式化して示される反応器中で表施例 1 の工程を実施した。図によつて、容器 1 は分留塔 2 を備え、循環線 3 にはポンプ 4 と熱交換器 5 が設けられている。液体の注入のために循環線 3 には側管 6 と 7 がある。分留塔 2 の上部は線 9 を経油して凝縮器 8 と連絡している。凝縮器 8 から凝縮物の線 10 が分離器 11 に連絡し、ここから二つの線が出ている。上の循環線 12 は塔 2 の上部と連絡し、廃物線は 13 は分離器の下部から出て廃液シールを形成する形になつている。凝縮器から出る抽出器線 14 は圧力制御バルブ 15 と装置中の圧力を減ずるためのポンプ 16 を含む。圧力制御バルブ 15 は反応器 1 内の温度探針 17 によつて制御されるようになってゐる。貯蔵器 18 は排出線 19 を經由して反応器 1 と連絡している。

実験のために、100℃ に加熱した 12-タングスト磷酸 0.3% シクロヘキサノン溶液を反応器 1 に充填した。過酸化物質のシクロヘキサノン溶液 (溶液 100 g について過酸化物質 131 ミリモル) の添加は側管 6 を經由してポンプ 14 と 16 の始動と同時に開始し、過酸化物質溶液を加熱触媒溶液と充分に攪拌し、装置の圧力を約 200 mm Hg に下げた。探針 17 に対応するバルブ 15 によつて圧力を正確に制御した。

短時間で発熱反応の熱により 100℃ の温度を維持出来るようになったので、外部からの加熱を止めた。同時にさらに多くの触媒溶液 (12-タングスト磷酸のシクロヘキサノン溶液) の供給を側管 7 を經由して開始した。熱交換器 5 によつて約 100℃ の反応温度を維持し、装置中の圧力は探針 17 に対応するポンプ 16 によつて制御した。この時まで、過酸化物質とシクロヘキサノンの間の反応において形成された水は、約 60℃、200 mm Hg で沸騰するシクロヘキサノンとの共沸混合物を形成するに十分な量となつた。

この共沸混合物は分留塔 2 から凝縮器 8 に至り、ここから液体として分離器 11 に行き、ここで廃

物線 13 を通つて絶えず除去される下部水性層と、シクロヘキサノンに富み循環線 12 を通つて塔に帰る上部層とに分れる。

一定の継続した条件で、この装置を 3 時間操作した。この間に反応器 1 から消費混合物が排出線 19 を經由して貯蔵器 18 に排出されたが同じ割合で新しい反応物質を反応器に補給した。貯蔵器中の消費溶液を分析すると、6-ヒドロキシカブロン酸に対する過酸化物質転化は 92% であり、この溶液はまた、シクロヘキサノン二量体 1.1% も含むことが示された。

実施例 4

過酸化シクロヘキサノンのシクロヘキサノール溶液 (50.0 g、過酸化物質 49.1 ミリモル含有) を、12-タングスト磷酸 (0.15 g) のシクロヘキサノン (50.0 g) 溶液 (100℃) に攪拌しながら加えた。1 時間後に 97% の過酸化物質が分離した。得られた溶液を気体液体クロマトグラフによつて分析すると、6-ヒドロキシカブロン酸 42.8 ミリモルとアジピン酸誘導体 4.1 ミリモルが含まれることが判明した。したがつて、過酸化物質に対する 6-ヒドロキシカブロン酸の転化は 87% であつた。アジピン酸に対するヒドロキシカブロン酸のモル比は 10:4:1 であつた。

12-タングスト磷酸の代りに 12-タングスト磷酸アンモニウムを用いてこの実験を繰返すと、過酸化物質の転化 34% に等しい 6-ヒドロキシカブロン酸の収率が得られた。酸触媒を用いない分解では、過酸化物質の転化 38% に等しい 6-ヒドロキシカブロン酸の収率が得られた。

実施例 5

12-タングスト磷酸 (0.15 g) を周囲の温度でシクロヘキサノン 10.0 g (分析により 0.099 モル) と過酸化シクロヘキサノン 50.0 g (分析によると過酸化物質 0.0535 モルとシクロヘキサノン 0.023 モルを含む) に溶した。この溶液を 100℃ に保つたシクロヘキサノン 40.0 g (分析により 0.394 モル) に加えた。60 分間加熱を続けると 95% より多量の過酸化物質が分解した。反応混合物を分析すると次の結果が得られた。

	%	モル
シクロヘキサノール	37.4	0.373
シクロヘキサノン	52.8	0.539
シクロヘキサノン二量体	0.07	0.0004

ヒドロキシカブロン酸誘導体	0.6	0.0424
アジピン酸	0.30	0.0021
アジブアルデヒド酸	0.14	0.0011

6-ヒドロキシカブロン酸に対する過酸化物の転化は79%であつた。シクロヘキサノン二量体はごくわずかしかな形成されなかつたが、20.5%の過酸化シクロヘキサノン転化に対応してシクロヘキサノン単量体含量が著しく増加した。

実施例 6

攪拌器、酸素吸入口、水冷凝縮器および電熱マントルを備えたひだ付フラスコ中で、市販の過酸化シクロヘキサノン(7.74g)をシクロヘキサノール(7.74g)に溶かした。フラスコの溶液の水面下に酸素流をゆつくりと入れ、この間溶液を120℃にして激しく攪拌した。3時間この温度を維持し、さらに3時間100℃に保つた。酸化は4時間かかつて95℃の温度で完了した。分析によるとこの過酸化物溶液100g当りに過酸化物0.127モルを含むことが示された。

実質的に金属イオンを含まない溶液(50g、過酸化物0.0635モル)を周囲の温度で12-タングスト磷酸(0.15g)を溶解して含むシクロヘキサノン(10g)と混合した。この混合溶液を100℃に加熱したシクロヘキサノン(40g)に攪拌しつつ30分かけて滴下して加えた。95%より多量の過酸化物が分解するまでこの温度を維持した。反応混合物の中間分析によると混合溶液の添加後40分では過酸化物の93重量%が分解し、60分後には97%が完了した。この段階において気体/液体クロマトグラフィーによると、78%の過酸化物の転化に対応して混合物※

※は6.55%(0.0496モルの)6-ヒドロキシカブロン酸を含むことが示された。

シクロヘキサノールの酸化中に炭酸カルシウムが存在すると、得られる過酸化物の溶液は、100p.p.m.までの可溶性カルシウム(アジピン酸カルシウムとして存在するものと思われる)を含む。シクロヘキサノンを含む反応中の多価金属イオンの影響を厳密に示すために、上のようにして作つた金属を含有しない過酸化物溶液にアジピン酸カルシウムを溶かし、液のカルシウム分を87p.p.m.にした。その後の段階(12タングスト磷酸を含むシクロヘキサノンの溶解と熱シクロヘキサノンへの添加)は前述の実施例中に示したと同様であつた。反応混合物の中間分析によると、次の過酸化物分解の割合が示された。時間は最終反応混合物の形成後の時間間隔を示す。

100℃で40分	32.5%の過酸化物が分解
100℃で60分	64%の過酸化物が分解
100℃で160分	92%の過酸化物が分解
100℃で240分	97%の過酸化物が分解

生成物は過酸化物の転化47%に対応する6-ヒドロキシカブロン酸誘導体3.95%(0.0299モル)を含むことが示された。

これらの資料から多価金属イオンが存在しない場合には、ヘテロポリアシッドを触媒とする過酸化物によるシクロヘキサノンの酸化は、より迅速であり、ω-オキシ酸およびそのエステル化誘導体の生産性が大であると考えられる。

実施例 7

次の表のA欄に実施例1に示した方法で行つた実験の詳細を示し、他の欄には水の影響を示す資料、ただし、F欄には触媒を用いない反応の資料を示す。

第 IV 表

実 験 番 号	A	B	C	D	E	F
12-タングスト磷酸(%)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	—
95%過酸化物分解のための時間	1.2	3.0	5.0	6.5	7.5	8
水(モル1過酸化物1モル)	なし	0.85	4.2	8.5	21.2	—
シクロヘキサノン (モル1過酸化物1モル)	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7	10.5
生成物(モル1過酸化物1モル)						
6-ヒドロキシカブロン酸	0.81	0.57	0.36	0.39	0.23	0.38
アジピン酸	0.09	0.06	0.09	0.11	0.11	0.12
アジブアルデヒド酸	0.04	0.03	0.04	0.05	0.13	0.09

水の含量が増加すると

- I 過酸化物分解速度が減少し
 II 6-ヒドロキシカブロン酸および誘導体の生成が減少し
 III アジピン酸とアジフアルデヒド酸の生成が増加する傾向がある。
 ことが見られよう。

触媒を除いた場合にも同じ変化が生ずる。

実施例 8

次の比率の反応物質から周囲の温度で反応溶液を作った。

シクロヘキサノン 100 g (1.02 モル)
 過酸化シクロヘキサノンの 50 g (過酸化物
 シクロヘキサノール溶液 0.0575 モル)
 12-タングスト磷酸 0.225 g

この溶液を、蒸気浴で124℃に加熱したガラスらせん反応器の基部に、マイクロポンプで供給した。反応器の容積は12 mlであった。

反応器中での滞留時間を10にするようにポンプ速度を制御した。らせん反応器の上部を出た消費反応混合物は水冷管を通つて冷却され、留に至る。操作状態が一定になつてから、反応器を出た液体を分析すると次の物質を含んでいた。6-ヒドロキシカブロン酸と誘導体

4.1% (過酸化物の転化81%)

アジピン酸 0.2%
 アジフアルデヒド酸 0.1%
 シクロヘキサノン 66% ※

第 V 表

実施例 9

12-タングスト磷酸(0.15 g)をシクロヘキサノン(50 g)に溶解して溶液を100℃に加熱した。過酸化水素溶液(84.8%、2.70 g、過酸化物0.0675 モル)を10分間かけて滴下した。反応は強い発熱反応で、100℃の温度を維持するために冷却が必要であつた。過酸化物の添加完了後15分の分析によると、過酸化物の99%が分解していた。また反応混合物は次の物質を含むことが判明した。

6-ヒドロキシカブロン酸と誘導体

12.5% (過酸化物の転化74%)

アジピン酸 微量
 アジフアルデヒド酸 0.1%
 シクロヘキサノン 75.5%

実施例 10

種々のヘテロ多塩基酸の効率を調べるために標準的な手順を用いた。シクロヘキサノン(10 g)と過酸化シクロヘキサノンのシクロヘキサノール溶液(50 g、過酸化物7.5 gを含む)にヘテロ多塩基酸(0.15 g)を溶かした。この溶液を100℃に加熱したシクロヘキサノン(40 g)に20分かけて添加した。過酸化物の95%が分解するまでこの温度を維持した。次の第V表は個々のヘテロ多塩基酸と対応する消費反応混合物の分析および必要程度の過酸化物分解を行うに必要な時間を示す。

ヘテロ多塩基酸	95%分解のための時間 (分)	過酸化物転化のモル%		シクロヘキサノン二量体 (%)
		6-ヒドロキシカブロン酸と誘導体	アジピン酸とアジフアルデヒド酸	
12-タングスト磷酸	25	94	3	0.40
9-タングスト磷酸(二量体)	25	70	4	0.42
21-タングスト2磷酸	45	57	5	0.15
12-タングスト硼酸	30	75	—	—
12-タングスト亜鉛酸	30	53	7	0.40
12-タングストアルミン酸	20	80	7	0.43
11-タングスト磷酸(二量体)	25	74	1	0.40
12-タングストけい酸	20	75	3.5	0.34
12-タングスト砒酸	20	80	2	0.36
タングストバナジウム酸	20	74	4	0.16

(9)

特公 昭43-19286

12-タングスト鉄酸	20	66	4.5	0.32
12-タングスト第一コバルト酸	25	56	5	0.42
12-タングスト亜砒酸	25	54	—	0.50
タングストバナンドフオスフォリツクアシッド	20	53	3	0.24
タングストバナンドボリツクアシッド	20	44	3	0.31
タングストバナドアーセニツクアシッド	20	44	3.5	0.28
12-モリブド磷酸	20	44.5	1	0.15

特許請求の範囲

1 ω -オキシ酸およびそのエステル化誘導体の製造方法において、過剰の脂環式ケトン中に過酸化物とヘテロ多塩基酸を加えた溶液を少くとも80℃に加熱することより成り、過酸化物が過酸

化水素またはケトン過酸化物であり、多塩基酸望ましくは12-タングスト磷酸が遊離酸の状態にあり、脂環式ケトンが実質的に無水であることを特徴とする ω -オキシ酸およびそのエステル化誘導体の製造方法。

第 1 図

